

Devoir surveillé 2 – 13 octobre 2012 :

Chimie des solutions

Chimie organique (PCSI, Spectroscopies, Méthode de Hückel)

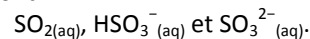
Consignes :

- ✓ Rédiger les différents problèmes sur des copies différentes
- ✓ **Encadrer les formules littérales, souligner les résultats numériques** pour qu'ils soient pris en compte.
- ✓ Écrire les résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs adapté et l'unité correcte.
- ✓ **Justifier brièvement** les réponses. Préférer donner des mots clés plutôt que des phrases sans fin.

Les questions suivies d'une étoile (*) s'adressent aux 5/2 exclusivement

1. Solubilité totale du dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont :



Le dioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_{2(\text{g})}$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre noté (1) :

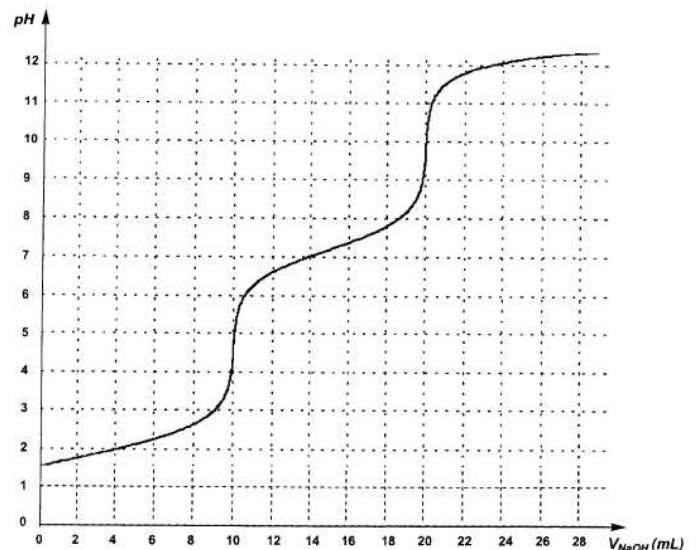


La température est fixée à 298 K et la pression totale est maintenue à 1 bar.

1. Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution aqueuse en fonction du pH.
2. Exprimer la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre, $s(\text{SO}_2)$, en fonction des concentrations molaires volumiques des différentes espèces en solution aqueuse.
3. En déduire l'expression de la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre, $s(\text{SO}_2)$, en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre, $P(\text{SO}_2)$, de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes thermodynamiques nécessaires, lorsque l'équilibre (1) est établi.
4. Quelle est, qualitativement, l'influence du pH sur la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre ? Justifier simplement la réponse.
5. *Dosage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre*

On étudie le dosage de 10,0 mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée $c(\text{SO}_2)$, par une solution aqueuse de soude de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée et est représentée ci-dessous.

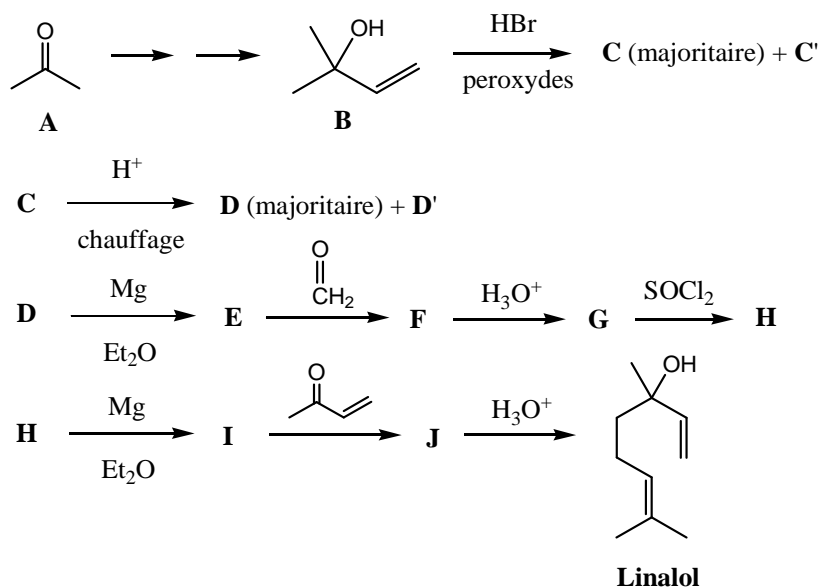
- a) Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leur constante thermodynamique d'équilibre.
- b) Pourquoi observe-t-on, lors de ce dosage, deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre $c(\text{SO}_2)$.
- c) Calculer les valeurs de pH pour les volumes de soude versés suivants : $V = 0 \text{ mL}$; 10 mL ; 15 mL et 20 mL .



Données thermodynamiques à 298K : $\text{p}K_{a1}(\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-) = 1,8$ $\text{p}K_{a2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

2. Synthèse du linalol

Le **linalol** est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande en raison de son odeur voisine. On propose d'étudier ici une synthèse possible de cette molécule, selon la séquence réactionnelle suivante :



- Donner le nom du linalol en nomenclature officielle.
- Donner la formule topologique des produits **C**, **C'**, **D**, **D'**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I** et **J**.
- Écrire le mécanisme de la réaction $\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{C}'$. Justifier l'orientation observée.
 - Qu'aurait-on obtenu comme produits en réalisant cette étape en l'absence de peroxydes ? Quel aurait été le produit majoritairement formé ? Justifier.
- Écrire le mécanisme de l'étape $\text{C} \rightarrow \text{D} + \text{D}'$. Justifier l'orientation observée.
 - Quel(s) produit(s) aurait-on obtenu(s) en procédant au chauffage de **C** en milieu basique ?
- Rappeler les *conditions opératoires* de la préparation d'un organomagnésien (verrerie nécessaire, précautions nécessaires à l'obtention d'un bon rendement).
- Faire un schéma du montage expérimental utilisé.
- Quel est le rôle joué par l'éther diéthylique Et_2O lors des étapes $\text{D} \rightarrow \text{E}$ et $\text{H} \rightarrow \text{I}$? Justifier ce choix.
- Dans l'étape $\text{G} \rightarrow \text{H}$, on a utilisé comme réactif l'agent chlorurant chlorure de thionyle SOCl_2 qui permet d'obtenir **H** avec un très bon rendement. Quel autre agent chlorurant aurait-on pu utiliser à la place du chlorure de thionyle pour obtenir **H** ?
- Écrire le mécanisme de l'étape $\text{I} \rightarrow \text{J}$. Cette étape est-elle stéréosélective ? Stéréospécifique ? On rappellera la définition de ces deux termes.
- Le milieu réactionnel obtenu est-il optiquement actif ? Préciser.
- On effectue les spectres infrarouge et RMN ^1H du Linalol. Les données recueillies sont les suivantes :

- Spectroscopie IR* :

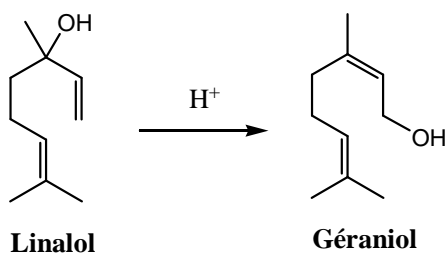
Bandes notables à	$\sigma = 1642 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma = 1674 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma = 2930 \text{ cm}^{-1}$
	$\sigma = 3025 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma = 3390 \text{ cm}^{-1}$	

- Spectroscopie de RMN :

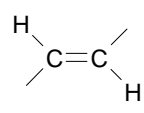
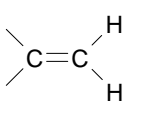
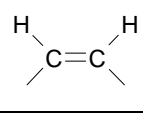
Déplacement chimique δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage J (Hz)
a : 1,27	3 H	Singulet	
b : 1,54	2 H	Triplet	7 Hz
c : 1,60	3 H	Singulet	
d : 1,68	3 H	Singulet	
e : 2,11	2 H	Quadruplet	7 Hz
f : 2,23	1 H	Singulet élargi	
g : 5,05	1 H	Doublet dédoublé	11 Hz, 2 Hz
h : 5,12	1 H	Triplet	7 Hz
i : 5,21	1 H	Doublet dédoublé	17 Hz, 2 Hz
j : 5,90	1 H	Doublet dédoublé	17 Hz, 11 Hz

- Proposer une attribution de liaison à chaque bande relevée en spectroscopie IR.
- En utilisant les données fournies en fin d'énoncé et le tableau des constantes de couplage ci-dessous, attribuer un signal à chaque proton ou groupe de protons de la molécule. On présentera les résultats sous forme de tableau, et on prendra grand soin à l'explication de la multiplicité des signaux.

12. Le géranol est une molécule présente dans l'essence de géranium. On peut synthétiser en une étape le géranol à partir du linalol en traitant le linalol en milieu acide (H^+).

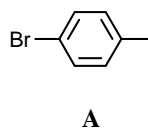
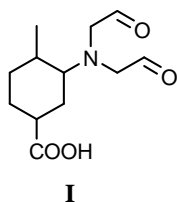


- Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'isomérisation du linalol en géranol.
 - Indiquer pourquoi cette isomérisation est thermodynamiquement possible, alors qu'il est thermodynamiquement impossible de réaliser la transformation inverse avec un rendement acceptable.
 - Listez toutes les différences que l'on relèverait entre le spectre RMN du géranol et celui du linalol, du point de vue du déplacement chimique et de la multiplicité des signaux.
13. a) Rappeler les *réactifs* et *conditions opératoires* (température, solvant...) nécessaires pour réaliser une ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
- b) On admet que la fonction alcool n'est globalement pas modifiée lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur. Montrer que l'analyse des différents produits obtenus (dont on donnera la formule) lors d'une ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur, permettrait de distinguer le linalol et le géranol.

Hydrogènes couplés	Constante de couplage J	Hydrogènes couplés	Constante de couplage J
	$J_{trans} : 13 - 18 \text{ Hz}$		$J_{gem} : 1 - 3 \text{ Hz}$
	$J_{cis} : 7 - 14 \text{ Hz}$		

3. Synthèse d'un composé azoté

On se propose de synthétiser la molécule **I** ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène, noté **A**.

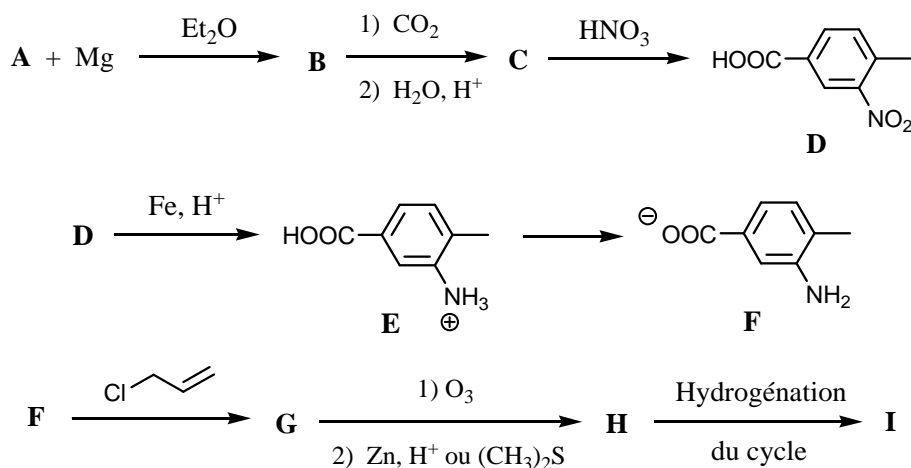


I – Préliminaire

- Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et température très élevées. On obtient alors le cyclohexane. Écrire l'équation de la réaction.
- Dans les mêmes conditions, on peut hydrogéner **A**.
 - Combien la molécule obtenue possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Quelle relation d'isomérisme lie ces stéréoisomères ?
 - Représenter chacun d'eux en perspective dans sa conformation la plus stable. Justifier.

II – Étude de la synthèse

Pour obtenir le composé **I**, on réalise la suite de transformations suivantes :

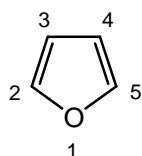


- Écrire les formules topologiques des composés **B** et **C**.
- Sous quel état physique utilise-t-on le dioxyde de carbone dans le passage de **B** à **C** ?
 - Donner un mécanisme réactionnel pour la réaction entre **B** et le dioxyde de carbone, ainsi que l'équation bilan de l'hydrolyse acide.
 - Quel est l'intérêt d'être en milieu acide au cours de l'hydrolyse ?
- Le composé **C** étant solide, citer une méthode expérimentale permettant de l'identifier.
- A quelle catégorie de réactions appartient la transformation **C** → **D** ? (*)
- Au cours de la réaction **D** → **E**, le fer est oxydé en ions Fe^{2+} . Écrire l'équation associée à la réaction de formation de **E**.
- A quel type de réaction appartient la transformation **E** → **F** ? Proposez un réactif.

7. a) Écrire une formule mésomère de **F** faisant intervenir le doublet non liant de l'azote.
 b) En comparant la disponibilité du doublet non liant de l'atome d'azote dans les deux molécules, dire si **F** est meilleur ou moins bon nucléophile que la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.
8. L'action de **F** sur le 3-chloroprop-1-ène en excès conduit en fait à un mélange de produits liquides. Comment peut-on séparer au laboratoire un mélange de deux liquides miscibles ?
9. Sachant que la formation de **G** résulte de l'action de deux équivalents de 3-chloroprop-1-ène sur **F**, donner la représentation topologique de **G** ainsi que le mécanisme de sa formation.
10. a) Comment appelle-t-on la transformation **G** → **H** ?
 b) Donner la représentation topologique de **H**.
 c) Quel autre composé carbonylé obtient-on au cours de la transformation ? En l'absence de zinc ou de diméthylsulfure lors de la seconde étape, quels auraient été les produits de la réaction ?
11. La molécule **H** est étudiée par des méthodes spectroscopiques. Les spectres obtenus présentent, entre autres, les signaux suivants :
- *Spectroscopie IR* :
 - bandes fines et intenses entre 1720 et 1730 cm^{-1}
 - bande large et intense à 3000 cm^{-1}
 - *Spectroscopie RMN* :
 - $\delta_a = 2,3$ ppm, 3 H, singulet
 - $\delta_b = 2,6$ ppm, 4 H, doublet
 - $\delta_c = 7,3$ ppm, 3 H, multiplet
 - $\delta_d = 9,8$ ppm, 2 H, triplet
 - $\delta_e = 10,9$ ppm, 1 H, singulet
- Expliquer l'origine de tous ces signaux ; on présentera les résultats RMN sous forme d'un tableau, et on explicitera notamment la multiplicité des signaux.
12. Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé **I** ? Justifier. On représentera le stéréoisomère dont tous les descripteurs stéréochimiques sont R.

4. Etude du furane en théorie de Hückel

Nous nous proposons d'examiner les orbitales moléculaires π (OM) du furane :



Les valeurs de l'intégrale coulombienne et de l'intégrale de résonance pour effectuer les calculs d'orbitales moléculaires par la méthode de Hückel simple sont les suivantes :

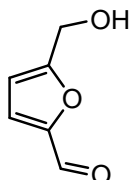
- Pour un oxygène contribuant pour deux électrons π : $\alpha_o = \alpha + 2\beta$ $\beta_{CO} = 0,8\beta$
- Pour un oxygène contribuant pour un électron π : $\alpha_o = \alpha + \beta$ $\beta_{CO} = \beta$

1. Quels sont les paramètres qui conviennent pour l'oxygène dans le cas du furane ? Justifier par l'écriture de formules mésomères.
2. Écrire le déterminant séculaire permettant de trouver les OM du système π du furane.
3. Les OM du système π du furane sont décrites dans le tableau suivant :

	$\alpha + 2,633\beta$	$\alpha + 1,314\beta$	$\alpha + 0,618\beta$	$\alpha - 0,948\beta$	$\alpha - 1,618\beta$
O₁	0,84	0,44	0,00	0,32	0,00
C₂	0,33	-0,19	-0,60	-0,60	0,37
C₃	0,20	-0,60	-0,37	0,31	-0,60
C₄	0,20	-0,60	0,37	0,31	0,60
C₅	0,33	-0,19	0,60	0,60	-0,37

Quelle est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) ? Même question pour l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) ?

4. On se place dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières. Dans cette théorie, on considère que la réaction entre un nucléophile et un électrophile est modélisée par l'interaction entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile. D'autre part, la réaction est d'autant plus rapide que le recouvrement entre OA est élevé, ce qui revient à considérer une interaction entre OA les plus les plus contributives à l'orbitale frontière (HO ou BV) considérée. Dans le cas d'une réaction sous contrôle frontalier, en analysant les coefficients de l'orbitale du furane impliquée dans la réaction avec un électrophile, préciser la régiosélectivité d'une telle réaction.
5. On s'intéresse à l'énergie de résonance du furane.
 - a) Quels « fragments » peut-on utiliser pour modéliser la molécule de furane dont les électrons π seraient localisés ?
 - b) Calculer l'énergie totale $E_{réelle}$ des électrons π du furane délocalisé.
 - c) Calculer l'énergie totale E_{loc} des électrons π du furane en supposant les doublets localisés.
 - d) Calculer l'énergie de conjugaison du furane exprimée en unité β . Commenter.
6. On peut utiliser des dérivés du furane afin de synthétiser des polymères photosensibles utilisés en industrie graphique (plaques d'impression offset). On s'intéresse au 5-hydroxyméthylfurfural dont la formule topologique est représentée ci-dessous :



Son spectre RMN 1H réalisé dans CD_2Cl_2 présente les signaux suivants :

- Un singulet élargi à 2,8 ppm d'intégration $1H$ qui disparaît si on réalise le spectre en présence d'un composé protique deutéré
 - Un singulet à 4,7 ppm d'intégration $2H$
 - Un signal à 5,3 ppm de faible intégration (dont on indique qu'il est dû à CH_2Cl_2)
 - Deux doublets à 6,5 et 7,2 ppm d'intégration $1H$ chacun
 - Un singulet à 9,6 ppm d'intégration $1H$
- a) Pourquoi le signal à 2,8 ppm disparaît-il en présence d'un composé protique deutéré ?
 - b) Quelle peut-être la raison de la présence de CH_2Cl_2 ?
 - c) Attribuer les signaux aux différents atomes d'hydrogène présents dans la molécule. On présentera les résultats sous forme de tableau.
 - d) Justifier le couplage des signaux à 6,5 et 7,2 ppm.
 - e) Les atomes d'hydrogène éthylénique (c'est-à-dire portés par les atomes de carbone engagés dans une double liaison) présentent des déplacements chimiques usuellement plus bas. Quelle peut-être l'origine des valeurs élevées observées ici ?

TABLE DE NOMBRES D'ONDE MOYENS CARACTÉRISTIQUES DES VIBRATIONS D'ÉLONGATION EN SPECTROSCOPIE IR

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	3650-3580	variable ; bande fine
O-H alcool lié	3400-3200	forte ; bande large
C _{tri} -H (alcène)	3100-3000	moyenne
C _{tet} -H (alcane)	3000-2850	forte
C _{tri} -H aldéhyde	2900-2750	moyenne
O-H acide carboxylique	3200-2500	variable ; bande large
C=O ester	1750-1730 ^(*)	forte
C=O aldéhyde et cétone	1740-1700 ^(*)	forte
C=O acide carboxylique	1725-1680 ^(*)	forte
C=O amide	1700-1630 ^(*)	forte
C=C alcène	1680-1620 ^(*)	moyenne ou faible
C=C cycle aromatique	1600-1450	variable ; 3 ou 4 bandes

TABLE DE DÉPLACEMENTS CHIMIQUES MOYENS DE QUELQUES PROTONS EN SPECTROSCOPIE RMN (référence : TMS)

protons groupe -CH ₃	δ (ppm)	protons groupe -CH ₂ -	δ (ppm)	proton groupe -CH<	δ(ppm)
lié à un carbone tétraédrique					
CH ₃ -C	0,9	-CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-C=C	1,05	-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C-Ar	1,25	-CH ₂ -C-Ar	1,6		
CH ₃ -C-C=O	1,05	-CH ₂ -C-C=O	1,5		
CH ₃ -C-NR ₂	1,15	-CH ₂ -C-NR ₂	1,3		
CH ₃ -C-OR	1,2	-CH ₂ -C-OR	1,9	CH-C-OR	2,0
CH ₃ -C-X (X = Cl ou Br)	1,6	-CH ₂ -C-Cl (X = Cl ou Br)	1,7	CH-C-Cl (X = Cl ou Br)	1,65
en α d'une insaturation					
CH ₃ -C=C	1,6	-CH ₂ -C=C	2,2	CH-C=C	2,5
CH ₃ -Ar	2,3	-CH ₂ -Ar	2,7	CH-Ar	3,0
CH ₃ -C≡C	1,8	-CH ₂ -C≡C	2,6		
CH ₃ -CO-R	2,2	-CH ₂ -CO-R	2,4	CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-Ar	2,5	-CH ₂ -CO-Ar	2,9	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -CO-OR	2,1	-CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OR	2,6
CH ₃ -CO-NR ₂	2,1	-CH ₂ -CO-NR ₂	2,15		
CH ₃ -C=C-C=O	2,0	-CH ₂ -C=C-C=O	2,4		
		C=C-CH ₂ -C=C	2,9		
		O=C-CH ₂ -C=O	3,4		
lié à un hétéroatome					
CH ₃ -OR	3,3	-CH ₂ -OR	3,5	CH-OR	3,7
CH ₃ -OAr	3,8	-CH ₂ -OAr	4,2	CH-OAr	4,0
CH ₃ -O-COR	3,7	-CH ₂ -O-COR	4,1	CH-O-COR	4,9
CH ₃ -NR ₂	2,3	-CH ₂ -NR ₂	2,5	CH-NR ₂	2,8
CH ₃ -NH-COR	2,8	-CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,9
CH ₃ -X (X = Cl ou Br)	2,9	-CH ₂ -X (X = Cl ou Br)	3,4	CH-X (X = Cl ou Br)	3,9
protons liés à un C insaturé		protons portés par un hétéroatome			
-C≡CH	2-3	OH		NH	
-C=CH	4,5-6,0	alcool	0,5-5,5	amine aliphatique	0,6-5,0
ArH	6,5-8	phénol	4,2-7,1	amine aromatique	2,9-4,7
RCH=O (aldéhyde)	9,5-10,5	RCOOH (acide carbox.)	10,5-12,5	amide (CONH ₂ ; CONHR)	5-8,5